



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

N^o 860.180

Internat. Klassif: C 11 D

Ter inzage
gelegd op:

27-04-1978

De Minister van Economische Zaken;

Gezien de octrooiwet van 24 mei 1854;

Gezien het Unieverdrag tot bescherming van de nijverheidseigendom;

Gezien het proces-verbaal op 27 oktober 1977 te 15 uur 30
bij de Dienst voor de Nijverheidseigendom opgemaakt;

BESLUIT :

Artikel 1. — Er wordt aan: PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER,
100 Tenselaan, 1820 Strombeek-Bever,

vert. door: Bureaus Vander Haeghen te Brussel,

een uitvindingsoctrooi verleend voor: Werkwijze voor het bereiden van een wasmiddel
ten gebruike in vaatwasautomaten,

dewelke zij verklaart het voorwerp uitgemaakt te hebben van een octrooi-
aanvraag ingediend in Groot-Brittannië op 28 oktober 1976, nr. 44 865/76,
op naam van The Procter & Gamble Company waarvan zij de rechtverkrijgende
is.

Artikel 2. — Dit octrooi wordt hem verleend zonder vooronderzoek, op zijn eigen
verantwoording, zonder waarborg hetzij voor de wezenlijkheid, de nieuwigheid of de ver-
diensten der uitvinding, hetzij voor de nauwkeurigheid der beschrijving, en onverminderd
de rechten van derden.

Bij dit besluit moet het dubbel gevoegd blijven van de beschrijving en van de
tekeningen der uitvinding, door de belanghebbende getekend, en tot staving van zijn
octrooiaanvraag ingediend.

Brussel, de 27 april 1978.

BIJ SPECIALE MACHTIGING:

De Directeur

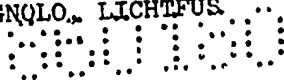
A. SCHURMANS

T. 38-D

Druk. MINECJUEL 23.F.3.78

Best Available Copy

base CM 20M - ADW composition containing bismuth salt to
improve safety to surfaces - BOGNQLO, LICHTFUS
70 477 MJM



BESCHRIJVING

Behorende bij een aanvraag om

BELGISCH OCTROOI

Ten name van : PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER

Betreffende : Werkwijze voor het bereiden van een wasmiddel
ten gebruike in vaatwasautomaten

Voorgestelde benaming: UITVINDINGSOCTROOI

Prioriteit van de Britse octrooiaanvraag nr. 44865/76,
ingediend op 28 oktober 1976 *of naam van The Procter & Gamble
Company.*

880180

B 70477 MT

De uitvinding heeft betrekking op een wasmiddel, dat in het bijzonder geschikt is voor gebruik in vaatwasautomaten en veilig is voor de oppervlakken van het vaatwerk.

Wasmiddelen ten gebruike in vaatwasautomaten bevatten in het algemeen bleekmiddelen en een betrekkelijk hoog gehalte aan alkalische zouten als silicaten, carbonaten en fosfaten. Kenmerkende voorbeelden van dergelijke preparaten worden gegeven in de Amerikaanse octrooischriften 3.598.743 en 3.888.781. Dergelijke preparaten hebben bij gebruik in een vaatwasautomaat de neiging de oppervlakken van het vaatwerk te beschadigen, met name de oppervlakken van gekleurde, geglazuurde voorwerpen en glaswerk. Als men dergelijke voorwerpen steeds weer in vaatwasautomaten wast, ontstaat er een neiging tot kleurverbleking bij geglazuurde voorwerpen en tot lichte etsing van glaswerk. Deze schadelijke effecten worden veroorzaakt door de combinatie van de betrekkelijk hoge alkaliteit, die kenmerkend is voor deze producten, het krachtige sekwestrerende vermogen van bijvoorbeeld de als versterker dienende fosfaten en de werking van het bleekmiddel.

Het is bekend, dat bepaalde stoffen de schade kunnen verminderen, die door wasmiddelen in vaatwasautomaten aan de oppervlakken van het vaatwerk wordt toegebracht. Zo beschrijft bijvoorbeeld W.W. Niven, Jr. in "Industrial

880180

Detergents" (1955), blz. 244 het gebruik van natrium-aluminaten, beryllinaten en zinkaten in vaatwasmiddelen teneinde het effect van alkalische stoffen op oppervlakken te verminderen. Ook D. Joubert en H. Van Daele, Grasas Aceites (Sevilla), 1971, 22.107-110 beschrijven de doeltreffende beschermende werking van oplosbare aluminaten en aluminosilicaten op het glazuur op porseleinen voorwerpen in vaatwasautomaten.

Er werd echter gevonden, dat dergelijke stoffen, in het bijzonder natriumaluminaat, die glazuur op porseleinen voorwerpen zeer doeltreffend beschermen, een ongewenst effect hebben op glasoppervlakken, omdat zij regenboogkleuren en een bruine weerschijn op het glas veroorzaken. Ook werd gevonden, dat natriumaluminaat de reinigende werking van dergelijke preparaten enigszins kan verminderen. Volgens de uitvinding werd nu gevonden, dat bepaalde zouten, die bismuth of antimoon bevatten, bij gebruik in dergelijke preparaten een goede bescherming voor porseleinglazuur opleveren zonder daarbij regenboogkleuren op glaswerk te veroorzaken en zonder de reinigende werking nadelig te beïnvloeden.

Het is uit het Amerikaanse octrooischrift 2.425.907 bekend, dat toevoeging van verschillende oplosbare chloriden, waaronder bismut- en antimoonchloride, ter verdunning van natriumhydroxydeoplossingen in water, de neiging van het natriumhydroxyde tot aantasting van glasoppervlakken inhibeert. Ook wordt in het Poolse

880180

octrooischrift 44.942 voorgesteld, antimoon- of bismuthzouten op te nemen in wasmiddelen voor de grote was, die alkylarylsulfonaten als voornaamste wasactief bestenddeel bevatten, teneinde de corrosie van wasmachines te helpen verminderen.

Volgens de uitvinding bereidt men nu een wasmiddel, geschikt voor gebruik in vaatwasautomaten, dat gegla- zuurde oppervlakken beschermt en veilig is voor glasoppervlakken.

Aldus bereidt men volgens de uitvinding een wasmiddel tengebruike in vaatwasautomaten, door daarin op te nemen (a) een nietionogene oppervlakteactieve stof en (b) een bismuth of antimoonbevattend zout, welk preparaat in oplossing een pH, als nader gedefinieerd, van meer dan 9 heeft.

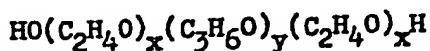
Bij voorkeur bevat het preparaat 0,5 tot 35%, liever 1 tot 10% nietionogene oppervlakteactieve stof en 0,02 tot 2, liever 0,05 tot 1% bismuth of antimoonbevattend zout. Het preparaat bevat normaliter ook alkalische verteerende zouten als fosfaten en silicaten en bij voorkeur ook een chloorhoudend bleekmiddel.

Wasmiddelen van de uitvinding bevatten een nietionogene oppervlakteactieve stof en deze is normaliter de enige oppervlakteactieve stof in het preparaat, omdat voor vaatwasmachines geschikte preparaten zeer laagschuimend moeten zijn en nietionogene oppervlak-

880180

teactieve stoffen voor dit doel het geschiktst zijn. Het is echter niet uitgesloten, dat er bepaalde hoeveelheden andere oppervlakteactieve stoffen, d.w.z. anionogene, tweezijdigionogene, amfotere, amfolytische of kationogene oppervlakteactieve stoffen eveneens aanwezig zijn.

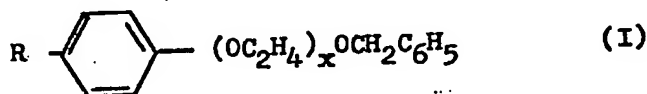
Nietionogene oppervlakteactieve stoffen, die men goed in de preparaten van de uitvinding kan opnemen, zijn bijvoorbeeld de volgende nietionogene, wasactieve polyoxyalkyleenverbindingen : C_8-C_{22} n-vetalkohol-ethyleenoxydecondensatieproducten, te weten condensatieproducten van 1 mol vetalkohol met 8 tot 22 koolstofatomen en 2 tot 20 molen ethyleenoxyde, polyoxypropyleenpolyoxyethyleencondensatieproducten met de formule



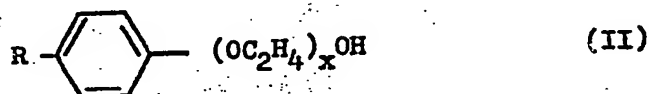
waarin y tenminste 15 is en $(C_2H_4O)_{x+x_1}$ 20-90% van het totale gewicht van de verbinding vormt, alkylpolyoxypropyleenpolyoxydeethyleencondensatieproducten met de formule $RO-(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_yH$, waarin R een C_1-C_{15} alkylgroep voorstelt en x en y elk een geheel getal van 2 tot 98 zijn, polyoxyalkyleenglycolen met een aantal afwisselende hydrofobe en hydrofiele polyoxyalkyleenketens, waarbij de hydrofiele ketens bestaan uit aan een geschakelde oxyethyleenradikalen en de hydrofobe ketens bestaan uit aaneen geschakelde oxypropyleenradikalen, welk product drie hydrofobe ketens heeft, die aaneen geschakeld zijn door twee hydrofiele ketens, terwijl de centrale hydrofobe keten

880180

30 tot 34 gew. % van het product vormt, de eindstandige hydrofobe ketens samen 31 tot 39 gew.% van het product vormen, de aaneen schakelende hydrofiele ketens samen 31 tot 35 gew.% van het product vormen, de intrinsieke viscositeit van het product 0,06 to 0,09 bedraagt en het molekulgewicht 3000 tot 5000 bedraagt (alles als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.048.548), met butyleenoxyde afgekaptealkoholethoxylaten met de formule $R(OC_2H_4)_y(OC_4H_9)_xOH$, waarin R een C_8-C_{18} alkylgroep voorstelt en y 3,5 tot 10 is en x 0,5 tot 1,5 is, benzylethers van polyoxyethyleencondensatieproducten van alkylfenolen met de formule 1



waarin R een C_6-C_{20} alkylgroep voorstelt en x een geheel getal van 5 tot 40 is en alkylfenoxypolyoxyethyleenethanolen met de formule 2



waarin R een C_8-C_{20} alkylgroep voorstelt en x een geheel getal van 3 tot 20 is. Men kan in de onderhavige vaatwasmiddelen ook andere nietionogene wasactieve stoffen gebruiken, waarbij geen enkele wasactieve stof met de gewenste eigenschappen is uitgesloten.

Bij voorkeur gebruikt men als nietionogene

2

850180

oppervlakteactieve stof de condensatie-producten van 2 tot 15 molen ethyleenoxyde en 1 mol C_8-C_{20} alifatische alkohol. Daarbij gaat de voorkeur in het bijzonder uit naar oppervlakteactieve stoffen, die gebaseerd zijn op ethyleenoxydecondensatieproducten met een primarie alifatische alkohol, bereid volgens het "oxo" proces. Deze alkoholen zijn in hoofdzaak alifatische alkoholen met rechteketen met tot 25% korte ketenvertakking op de 2-plaats. Een geschikt mengsel van alkohoethoxylaten wordt bereid door Shell Chemical Company en wordt verkocht onder de naam "Dobanol". Een stof van dit type, die de bijzondere voorkeur verdient, is Dobanol 45-4, dat het reactie-product is van 4 molen ethyleenoxyde en 1 mol $C_{14}-C_{15}$ oxoalkohol. Een ander in de handel verkrijgbaar voorkeursmengsel van oppervlakteactieve stoffen is gebaseerd op de ethoxylaten van betrekkelijk sterk vertakte alkoholen met tot 60% C_1-C_6 vertakking op de 2-plaats. Deze alkoholen worden verkocht onder de naam "Lial" door Liquichimica Italiana. Daarbij gaat de voorkeur uit naar Lial 125-4, het condensatieproduct van 4 molen ethyleenoxyde en een $C_{12}-C_{15}$ alkohol.

Wasmiddelen van de uitvinding bevatten ook een zout, dat bismuth of antimoon bevat. Bismuthhoudende zouten verdienen uit oogpunt van veiligheid en verkrijgbaarheid de voorkeur. De bijzondere voorkeur gaat uit naar de driewaardige bismuth- en antimoonhalogeniden,

000100

in het bijzonder bismuthtrichloride en bismuthcitraat. Andere bismuthzouten, die men bij de uitvinding kan gebruiken, zijn bijvoorbeeld bismuthsulfide, bismuthoxyhalogenide, bismuthsubnitraat, bismuthcarbonaat en bismuthacetaat. Men kan ook complexe bismuthzouten als natriumbismuthtaat en natriumbismuthnitriet in preparaten van de uitvinding opnemen. Men kan ook van de met de bovengenoemde bismuthzouten overeenkomende antimoonzouten gebruiken.

Als reeds gezegd bevatten preparaten van de uitvinding normaliter een of meer alkalische zouten en hebben ze in oplossing een pH van meer dan 9. De uitdrukking "pH in oplossing" heeft hier betrekking op de pH in water van een 0,5 gew.% oplossing van het wasmiddel.

De benodigde pH in oplossing van de preparaten kan worden verkregen door opneming van elke geschikte stof, maar bij voorkeur bevat het preparaat een aanzienlijke hoeveelheid alkalische, anorganische versterkende zouten als fosfaten, carbonaten en silicaten. Bijzonder geschikte anorganische versterkers zijn de alkalipolyfosfaten (bijvoorbeeld natriumtripolyfosfaat, -pyrofosfaat of -hexametafosfaat), -orthofosfaten, -carbonaten, -boraten en -bicarbonaten.

Men kan ook in water oplosbare, organische versterkende bestanddelen opnemen. Voorbeelden van geschikte organische alkalische wasmiddelversterkende

880180

zouten zijn : (1) in water oplosbare aminopolyacetaten, bijvoorbeeld natrium- en kaliummethyleendiaminetetraacetaat, nitriloacetaat en N-(2-hydroxyethyl)nitrilodiacetaat, (2) in water oplosbare zouten van fytinezuur, bijvoorbeeld natrium- en kaliumfytfaat en (3) in water oplosbare polyfosfonaten, waaronder alkalizouten van ethaan-1-hydroxy-1,1-difosfonzuur, methyleendifosfonzuur, ethyleendiaminetetramethylfosfonzuur, enz. Nog andere te gebruiken organische verterkende zouten zijn bijvoorbeeld de polycarboxylaten, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.264.103, waaronder de in water oplosbare alkalizouten van mellietzuur. Ook geschikt zijn de in water oplosbare zouten van polycarboxylaat polymeren en copolymeren als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3308.067. Hoewel de alkalizouten van de bovengenoemde anorganische en organische veelwaardige anionogene versterkende zouten uit economische oogpunt natuurlijk de voorkeur verdienen, kan men ook de ammonium-, alkanolammonium- (bijvoorbeeld triethanolammonium-, diethanolammonium- en monoethanolammonium-) en andere in water oplosbare zouten van allerlei bovengenoemde versterkende anionen gebruiken.

Men kan ook mengsels gebruiken van organische en/of anorganische versterkers. Een dergelijk versterkermengsel wordt beschreven in het Canadese octrooischrift 755.038, bijvoorbeeld een ternair mengsel van natriumtripolyfosfaat, trinatriumnitrilotriacetaat en trinatrium-

880180

ethaan-1-hydroxy-1,1-difosfonaat.

Nog een andere groep te gebruiken versterkende zouten zijn de onoplosbare aluminosilicaten, die door kationenuitwisseling veelwaardige anorganische ionen, die hardheid veroorzaken en zware metaalionen uit oplossing verwijderen. Een versterker van dit type, die de voorkeur verdient, heeft de samenstelling $\text{Na}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y \cdot x\text{H}_2\text{O}$, waarin z en y gehele getallen zijn van tenminste 6, de molverhouding van z tot y 1,0 tot 0,5 bedraagt en x een geheel getal van 15 tot 264 is. Preparaten, die versterkende zouten van dit type bevatten, vormen het onderwerp van het Britse octrooi-schrift 1.429.143 en de Duitse Offenlegungsschriften 2.433.485 en 2.525.778.

Preparaten van de uitvinding, die sterk de voorkeur verdienen, bevatten in water oplosbare silicaten als natrium-, kalium- en lithiumsilicaat. Voorbeelden van geschikte silicaten zijn die met een SiO_2 tot M_2O verhouding van 4:1 tot 0,5:1 waarbij M een alkalimetaal voorstelt. Dergelijke silicaten kunnen tot 50 gew.% water bevatten in de vorm van hydraatwater. Hiertoe behoren orthosilicaten en metasilicaten. Natrium-metasilicaat verdient de voorkeur.

De totale hoeveelheid alkalisch zout in het preparaat kan ruimschoots variëren tot wel 95 gew.%. In voorkeurspreparaten is er 10 tot 70%, in het bijzonder 30 tot 60% fosfaat of polyfosfaat en 20 tot 60%, in het bijzonder 30 tot 45% silicaat, in het bijzonder natriummetsilicaat, aanwezig.

850180

Hoewel de voorkeurspreparaten deze betrekkelijk grote hoeveelheden alkalizouten bevatten en normaliter vast zijn, kan men ook doeltreffende wasmiddelen voor vaatwasautomaten bereiden, die vloeibaar of gelvormig zijn en weinig of geen anorganisch zout bevatten. In dergelijke gevallen kan men de noodzakelijke alkali-teit bereiken door opneming van bijvoorbeeld aminen als monoethanolamine of triethanolamine.

Wasmiddelen van de uitvinding bevatten bij voorkeur ook een bleekmiddel. Dit bestanddeel wordt in de preparaten opgenomen in een hoeveelheid, die voor het verlenen aan het preparaat van een beschikbaar chloorgehalte van 0,2 tot 10%, bij voorkeur 0,5 tot 5% voldoende is. De hier gebruikte uitdrukking "beschikbaar chloor" heeft betrekking op de hoeveelheid chloor in het preparaat, die equivalent is met elementair chloor in termen van oxydatievermogen. In plaats van "beschikbaar chloor" gebruikt men vaak de uitdrukking "actief chloor". Hetzelfde type chloor wordt derhalve aangeduid met twee termen, maar kwantitatief uitgedrukt betekent "actief chloor" het werkelijk aanwezige chloor. De numerieke waarde voor beschikbaar chloorgehalte is tweemaal die voor actief chloorgehalte. Een beschikbaar chloorgehalte van minder dan 0,2% geeft niet de juiste reinigende werking, terwijl hoeveelheden van meer dan 10% niet meer aan het reinigend vermogen toevoegen. Men kan in de onderhavige wasmiddelen allerlei vele

000180

bekende chloorhoudende bleekmiddelen opnemen.

Voorbeelden van dergelijke verbindingen met blekende werking zijn : gechloreerd trinatriumfosfaat, dichloorisocyanuurzuur, zouten van met chloor gesubstitueerd isocyanuurzuur, 1,3-dichloor-5,5-dimethylhydantoïne, N,N'-dichloorbenzoyleenureum, p-tolueensulfodichlooramide, trichloormelamine, N-chloorammeline, N-chloorbarnsteenzuurimide, N,N'-dichloorazodicarbonamide, N-chlooracetylureum, N,N'-dichloorbiureet, gechloreerd dicyaandiamide, natriumhypochloriet, calciumhypochloriet en lithiumhypochloriet. Bij voorkeur gebruikt men als bleekmiddel een alkalizout van dichloorisocyanuurzuur, bijvoorbeeld natrium- of kaliumdichloorisocyanuraat.

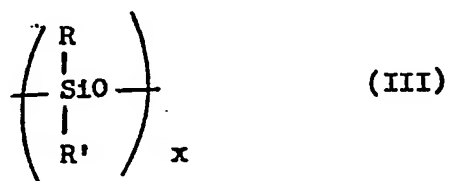
Preparaten van de uitvinding kunnen ook goed een glazuurbeschermend middel bevatten naast het bismuth- of antimoonbevattende zout. Hoewel het essentiële bismuth- of antimoon zout op zichzelf voldoende bescherming biedt tegen aantasting van glazuur, kan men deze bescherming nog versterken door opneming van bijvoorbeeld natriumaluminaat in een hoeveelheid van 0,05 tot 2%. De verhouding van bismuthchloride tot natriumaluminaat kan 3:1 tot 1:3 bedragen. Bij voorkeur bedraagt deze verhouding 1:1 tot 1:3, bijvoorbeeld 1:2. Er werd gevonden, dat de schadelijke invloed van deze stof op glas wordt vermeden of tenminste tot een minimum wordt beperkt in aanwezigheid van het bismuth- of antimoonzout.

Bepaalde bij de uitvinding bij voorkeur te gebruiken

oppervlakteactieve stoffen hebben de neiging bij het gebruik over te schuimen en voorkeurspreparaten bevatten dan ook een schuimonderdrukker.

Schuimonderdrukkers worden normaliter gebruikt in een hoeveelheid van 0,001 tot 6%, bij voorkeur van 0,05 tot 3%. De schuimonderdrukkers (schuimregelaars) die in de wasmiddeltechniek als zodanig bekend zijn, kunnen in de onderhavige preparaten worden gebruikt.

Schuimonderdrukkers, die de voorkeur verdienen, zijn polysiloxanen, die men kan beschrijven als een siloxan met de formule 3



waarin x 20 tot 200 is en R en R' elk alkyl of aryl voorstellen, in het bijzonder methyl, ethyl, propyl, butyl of fenyl. De polydimethylsiloxanen (R en R' zijn methyl) met een molekulgewicht van 2000 tot 200.000 en hoger zijn alle als schuimregelaars geschikt. Men kan het schuimonderdrukkende polysiloxan goed toevoegen in geemulgeerde vorm en geschikte emulsies zijn in de handel verkrijgbaar bij Dow Corning Corporation onder de namen DB-31 en DC-544.

Andere goede schuimonderdrukkers zijn bijvoorbeeld alkylfosfaten als monostearylfosfaat en microkristallijne wassen met een smeltpunt van 65 tot 100°C en een molekulgewicht van 400 tot 1000.

850180

Er kunnen neutrale vulmiddelen als natriumsulfaat en natriumfosfaat aanwezig zijn, terwijl men verschillende andere bestanddelen voor verschillende doeleinden kan opnemen. Voorbeelden van dergelijke extra bestanddelen zijn enzymen, in het bijzonder proteasen en amylasen (die men kan gebruiken bij afwezigheid van chloorhoudend bleekmiddel), vlekvorming op metalen- tegengaande middelen als benzotriazool, bactericiden, vuilsuspendeermiddelen, kleurstoffen en parfums. Vloeibare, pastavormige of gelachtige preparaten bevatten normaliter oplosmiddelen als water en C_1-C_3 alkanolen.

Men kan preparaten van de uitvinding op elke handzame wijze bereiden. Zo kan men bijvoorbeeld droge stoffen als natriumtripolyfosfaat en natriumsilicaat met elkaar vermengen in een pangranulator, terwijl men onder voortdurend mengen het mengsel besproeit met een natriumsilicaatoplossing in water onder vorming van een bed van geagglomereerde korrels. Vervolgens sproeit men de oppervlakteactieve stof op de geagglomereerde korrels. Bij een voorkeurswijze mengt men de droge, fijnverdeelde bestanddelen, met inbegrip van alle fosfaten en silicaten dooreen in bijvoorbeeld een trommel of kubusmenger of een hellende panmenger. Daarna sproeit men de vloeibare bestanddelen als oppervlakteactieve stof (indien nodig als een smelt), schuimonderdrukker en parfum op het fijnverdeelde mengsel.

Men gebruikt de preparaten van de uitvinding norma-

850180

liter in een vaatwasautomaat in een concentratie van 0,1 tot 1% in water.

De hierboven en hieronder genoemde percentages zijn betrokken op het totale gewicht van het wasmiddel.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe.

Men bereidde de volgende preparaten door droge vermenging van de vaste bestanddelen in korrelvorm en sproeiing van de nietionogen oppervlakteactieve stof samen met de schuimonderdrukker op het mengsel.

<u>Bestanddelen</u>	<u>Voorbeelden (%)</u>			
	I	II	III	IV
Natriummetasilicaat	15,0	30,0	30,0	45,0
Trinatriumorthofosfaat	-	20,0	-	-
Natriumtripolyfosfaat	60,0	40,0	60,0	45,0
Dobanol 45-E-4	3,0	3,0	3,0	3,0
Schuimonderdrukkend polysiloxan	0,3	0,3	0,3	0,3
Natriumdichloorisocyanuraat	2,0	2,0	2,0	2,0
Natriumhexametafosfaat	-	-	2,5	-
Bismuthchloride	-	-	0,5	0,15
Bismuthcitroenzuur	0,05	0,5	-	-
Natriumaluminaat	0,05	-	-	0,35
Natriumsulfaat	12,0	-	-	-
Vocht en nevenbestanddelen	tot 100			

Men vergeleek bovenstaande preparaten met soortgelijke preparaten zonder bismuthzout en natriumaluminaat,

880180

waarbij men vond, dat de preparaten van de uitvinding een aanzienlijk betere veiligheid vertoonden ten opzichte van versierde, glazen oppervlakken zonder enig blijk van regenboogkleuren op het glaswerk.

Nog andere voorbeelden van preparaten van de uitvinding zijn :

Bestanddeel

V o o r b e e l d e n (%)

	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Natriummetasilicaat	30	60	45	15	30	45	50	15	-	15	-
Natriumsilicaat (SiO ₂ :Na ₂ O verhouding 2,0)	-	-	15	-	10	-	10	-	20	-	20
Trinatriumorthofosfaat	20	-	-	20	15	-	10	15	30	-	-
Natriumtripolyfosfaat	40	30	30	30	30	25	18	20	20	30	25
Natriumcarbonaat	-	-	-	10	-	10	-	5	-	5	-
C ₁₄ -C ₁₅ alkanol, geconden- seerd met 7 molen ethyleen- oxyde	1,5	-	-	-	-	2,0	-	-	1,5	-	-
C ₁₂ -C ₁₅ alkanol, geconden- seerd met 4 molen ethyleen- oxyde	-	3,0	2,0	-	-	-	4,5	7,5	-	-	-
Talkalkohol, gecondenseerd met 9 molen ethyleenoxyde	-	-	-	2,5	4,0	-	-	-	-	-	-
Ethyleenoxyde/propyleenoxyde condensatieproduct van tri- methylolpropan(Pluradot HA-433)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	3,0
Schuimonderdrukkend polysi- loxan	-	0,3	-	-	0,4	0,5	0,5	1,0	-	-	-
Monostearylzuurfosfaat	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	0,15	0,3
Natriumhexametafosfaat	-	-	-	-	2,5	-	-	2,0	-	-	-
Natriumethyleendiaminetri- acetaat	-	-	-	2,0	-	-	2,5	-	-	-	-
Natriumdichlooriso- cyanuraat	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	3,0	-	-	-	-	-

000000

Bestanddeel

V o o r b e e l d e n (%)

	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Gechloreerd trinitriumortho- fosfaat	-	-	-	-	-	-	-	-	20	25	30
Natriumsulfaat	-	-	-	15	-	10	-	30	-	20	-
Bismuthcitraat	0,15	0,15	0,05	1,0	-	2,0	-	-	0,5	0,2	0,4
Bismuthtrichloride	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Natriumbismuthtaat	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-
Antimoonttrichloride	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
Natriumaluminaat	-	0,35	0,25	-	-	-	-	-	-	0,4	0,2
Vocht en nevenbestanddelen	tot 100										100

660180

Alle bovenstaande preparaten geven een doeltreffende reiniging van vaatwerk en keukengereedschappen in vaatwasautomaten zonder beschadiging van versierde, geglazuurde voorwerpen, zelfs niet na langdurig gebruik en zonder regenboogkleuren op glaswerk te veroorzaken.

CONCLUSIES

1. Wasmiddel ten gebruike in vaatwasautomaten, met het kenmerk, dat het bestaat uit (a) een nietionogene oppervlakteactieve stof en (b) een bismuth of antimoonbevattend zout, bij een pH in oplossing als boven gedefinieerd, van het wasmiddel van meer dan 9.

2. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het zout bismuthcitraat is.

3. Wasmiddel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het zout een halogenide van bismuth of antimoon is.

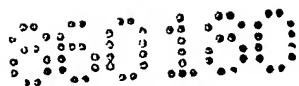
4. Wasmiddel volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het zout bismuthtrichloride is.

5. Wasmiddel volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat nietionogene oppervlakteactieve stof aanwezig is in een hoeveelheid van 0,5 tot 35%.

6. Wasmiddel volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de nietionogene oppervlakteactieve stof een condensatieproduct is van 2 tot 15 molen ethyleenoxyde met een C_8-C_{20} alifatische alcohol.

7. Wasmiddel volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het zout aanwezig is in een hoeveelheid van 0,02 tot 2%.

8. Wasmiddel volgens een der conclusies 1-7, met het



kenmerk, dat het bestaat uit :

- (a) 1 tot 10% nietionogene oppervlakteactieve stof,
- (b) 0,02 tot 2% bismuth of antimoonbevattend zout en
- (c) 30 tot 95% alkalisch versterkend zout.

9. Wasmiddel volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het alkalische versterkende zout alkylfosfaat, alkylpolyfosfaat, alkylsilicaat en/of een mengsel daarvan is.

10. Wasmiddel volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het alkalische versterkende zout 30 tot 60% alkalitripolyfosfaat en 20 tot 60% alkalisilicaat bevat.

11. Wasmiddel volgens een der conclusies 8-10, met het kenmerk, dat het zout aanwezig is in een hoeveelheid van 0,05% tot 1%.

12. Wasmiddel volgens een der conclusies 1-11c met het kenmerk, dat het verder bestaat uit 0,05 tot 2% natriumaluminaat.

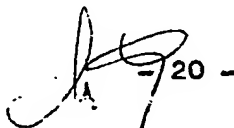
13. Wasmiddel volgens een der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat het verder bestaat uit een chloorhoudend bleekmiddel.

14. Wasmiddel zoals hierboven beschreven en meer bepaald in een der voorbeelden I tot XV.

15. Werkwijze voor het wassen van voorwerpen in een vaatwasautomaat, met het kenmerk, dat men de voorwerpen in de automaat in aanraking brengt met 0,1 tot 1% oplossing in water van een preparaat, volgens een der conclusies 1-14.

16. Nieuwe werkwijze als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.

antwoord, de 27-10-1977
Namens Procter & Gamble
European Patent
Center
Namens BUREAU VANDER HAEGHEN

 - 20 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.